

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-028275

(43)Date of publication of application : 30.01.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01M 2/02

(21)Application number : 2000-179577 (71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 15.06.2000 (72)Inventor : FAUTEUX DENIS G
ROUNDS III ROBERT

(30)Priority

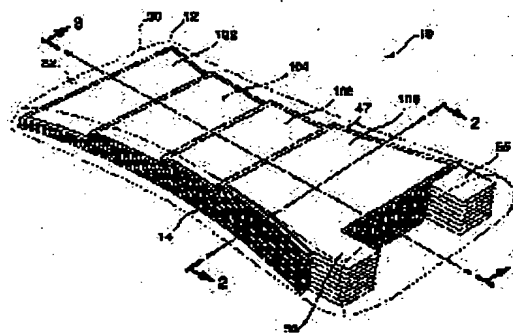
Priority number : 99 344997 Priority date : 25.06.1999 Priority country : US

(54) STEREOSCOPICALLY FREE SHAPE BATTERY DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase capacity and power generating capability, without increase in a whole size by forming a lithium ion battery stack by stacking two or more lithium ion batteries, forming a shape capable of utilizing the inner circumferential edge at the maximum, and installing a means for practically preventing accidental deformation of a case during the cycle and storage of the battery.

SOLUTION: A case 12 has an outer shape 30 and an inner circumferential edge 32. The inner circumferential edge 32 may be of any shape, if it can suitably accept a stacked lithium ion battery 24. The case inner circumferential part is not limited in a prescribed shape. When battery groups 102-108 are arranged within the case, each battery group has a different outer circumferential edge, and a dead space and/or an unused space in the inner region can be minimized. A deformation preventing means is a means for practically preventing gas evolution during cycle and storage of the battery, and by this means, the batteries are kept in the desired arrangement, and addition of an outside stiffness structure normally required is made unnecessary.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-28275
(P2001-28275A)

(43) 公開日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 M 10/40 2/02		H 0 1 M 10/40 2/02	Z K

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-179577(P2000-179577)
(22) 出願日 平成12年6月15日(2000.6.15)
(31) 優先権主張番号 09/344997
(32) 優先日 平成11年6月25日(1999.6.25)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72) 発明者 デニス ジー フォーター
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州
01720 アクトン アーリントンストリー
ト 359
(72) 発明者 ロバート ラウンズ ザ・サード
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州
02114 ボストン アプト・2階 グロウ
ヴストリート 35
(74) 代理人 100097928
弁理士 岡田 数彦

(54) 【発明の名称】 立体自由形状バッテリー装置

(57) 【要約】

【課題】 バッテリー容器の内部空間を最大限に利用し、バッテリー装置の全体サイズを増加することなく容量および電力発生能を増大させ、軽量かつ薄肉のケースを使用したバッテリー装置を提供する。

【解決手段】 不均一内周縁を有するケースと、当該ケース内に配置されたりチウムイオン電池スタックとから成る立体自由形状バッテリー装置であって、上記りチウムイオン電池スタックは2つ以上のりチウムイオン電池を積重ねて形成され、且つ、ケースの内周縁を最大限に利用するような形状を有し、上記りチウムイオン電池は、電池サイクル及び貯蔵中にケースの偶発的変形を実質的に防止する手段を有することを特徴とするバッテリー装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不均一内周縁を有するケースと、当該ケース内に配置されたリチウムイオン電池スタックとから成る立体自由形状バッテリー装置であって、上記リチウムイオン電池スタックは2つ以上のリチウムイオン電池を積重ねて形成され、且つ、ケースの内周縁を最大限に利用するような形状を有し、上記リチウムイオン電池は、電池サイクル及び貯蔵中にケースの偶発的変形を実質的に防止する手段を有することを特徴とするバッテリー装置。

【請求項2】 前記変形防止手段が、電池サイクル及び貯蔵中に電池内の化学成分の分解によるガス発生を実質的に防止する手段である請求項1に記載のバッテリー装置。

【請求項3】 前記最大限に利用するような形状が、ケースの内周縁形状に総体的に一致した形状である請求項1又は2に記載のバッテリー装置。

【請求項4】 前記2つ以上のリチウムイオン電池の各々が、ケースの内周縁に追従する自由幾何形状を有する請求項3に記載のバッテリー装置。

【請求項5】 前記2つ以上のリチウムイオン電池の少なくとも一方が、他方の電池の形状と異なり、ケースの内周縁に追従する自由幾何形状を有する請求項3又は4に記載のバッテリー装置。

【請求項6】 前記リチウムイオン電池スタックが、2つ以上のリチウムイオン電池を積重ねた2つ以上のグループから成り、当該電池が、ケースの内周縁形状に総体的に一致した形状を有する請求項1～5の何れかに記載のバッテリー装置。

【請求項7】 前記2つ以上のリチウムイオン電池を積重ねたグループの一方が他方のグループの形状と異なり、ケースの内周縁に追従する自由形状を有する請求項6に記載のバッテリー装置。

【請求項8】 平板状のリチウムイオン電池を厚さ方向に2つ以上積層してなるリチウムイオン電池スタックを、ケースに収納してなるバッテリー装置において、前記ケースは不均一内周縁を有し、且つ前記リチウムイオンスタックは、前記ケースの内周面を最大限に利用するような形状を有していることを特徴とするバッテリー装置。

【請求項9】 前記最大限に利用するような形状が、ケースの内周縁に総体的に一致した形状である請求項8に記載のバッテリー装置。

【請求項10】 前記リチウムイオン電池の各々が、ケースの内周縁に追従する自由幾何形状を有する請求項9に記載のバッテリー装置。

【請求項11】 前記2つ以上のリチウムイオン電池の少なくとも一方が、他方の電池の形状とは異なり、ケースの内周縁に追従する自由幾何形状を有する請求項9又は10に記載のバッテリー装置。

【請求項12】 平板状のリチウムイオン電池要素を厚さ方向に積層して成るリチウムイオン電池スタックを、ケースに収納して成るバッテリー装置であって、前記ケースは、厚さ方向の少なくとも1つの断面において、不均一幾何断面形状を有し、且つ前記リチウムイオン電池スタックは、前記断面に追従した不均一断面形状を有するように、前記少なくとも2つのリチウムイオン電池の少なくとも一方が、他方の電池の形状とは異なることを特徴とするバッテリー装置。

10 【請求項13】 リチウムイオン電池スタックを収容し、不均一内周縁を有するケースを形成する工程と、リチウムイオン電池スタックを製造する工程とから成るバッテリー装置の製造方法であって、上記リチウムイオン電池スタックを製造する工程が、電池サイクル及び貯蔵中に電池に起因するケースの偶発的変形を実質的に防止する機能をリチウムイオン電池に付与する工程と、ケースの内周縁を最大限に利用する形状に上記リチウムイオン電池を付形する工程と、ケース内周縁に密に追従するように上記リチウムイオン電池を2つ以上積重ねて電池スタックを形成する工程と、電池スタックをケース内に配置する工程とから成る、前記バッテリー装置の製造方法。

【請求項14】 前記リチウムイオン電池を付形する工程が、リチウムイオン電池を自由形状に形成する工程を含む請求項13に記載のバッテリー装置の製造方法。

【請求項15】 前記リチウムイオン電池が、炭素質表面を有する第1電極と、第2電極と、溶剤を含む電解質とから成り、偶発的変形を実質的に防止する機能をリチウムイオン電池に付与する工程が、第1電極の炭素質表面に添加剤を関連させて電解質の溶剤と炭素質表面との関連を実質的に防止する不働体層を形成する工程と、電池サイクル及び貯蔵中に重大な量のガスの発生なく電解質を分解して不働体層を形成する工程とから成る請求項13又は14に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はバッテリー装置に関し、詳しくは、本発明は、立体（3次元）自由幾何学形状を有し、軽量ケースだけで形成可能な、スタッカブル（積重ね可能）リチウムイオン電池から成るバッテリー装置に関する。本発明は、更に、上記の製造方法にも関する。

【0002】

【従来の技術】 あらゆる分野で使用可能なリチウムイオン二次バッテリーは公知である。一般に、リチウムイオンバッテリーは、特に軽量、エネルギー密度および全体効率に優れるため、ニッケルカドミウム及び水素化ニッケル金属バッテリー等の他の充電可能なバッテリーに比して好適に使用される。

50 【0003】 一般に、バッテリーはできる限り軽量であ

ることが好ましい。現在製造されているリチウムイオンバッテリーは、これに限定されないが、携帯電話およびラップトップ型コンピューター等のあらゆる電力消費装置に適した容量およびサイクル性を有している。しかしながら、現在のバッテリーは、比較的大きな重量を有する取扱いの困難なケースを使用している。

【0004】バッテリー容器は、通常、円筒形または角柱状の剛性かつ重量のある材料から形成される。剛性材料の使用により、内圧に起因するケースの座屈が防止される。前記内圧は、電解質またはバッテリー内の種々の構成成分の分解によるガス発生に起因して生起する。更に、ケースは、腐食を防止するため、代表的には、ニッケルメッキ鋼から形成されている。

【0005】更に、角柱状電池の場合、バッテリーを構成する個々の電池は、通常、スプリングプレートを使用して互いに強く押圧（バイアス）されている。スプリングプレートの使用はバッテリー重量の増加を招く。更に、スプリングプレートはバッテリー内の空間を占有するため、更なる電池を付加してバッテリー容量を増加することが困難となる。

【0006】また、従来のバッテリーは、電池に均一な押圧力を加えるために必要なハウジング及びスプリングプレートに起因して、通常、円筒形、角柱形、立方形または他のボックス形状等の共通の単純形状の形でしか入手できない。このため、従来技術において、バッテリー容器が上記共通形状以外の場合、不均一形状のバッテリー容器内で従来形状のバッテリーを使用している。この結果、バッテリー容器の内部空間の一部は、空き空間となり、デッドスペースを形成してしまう。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、バッテリー容器の内部空間を最大限に利用することにより、バッテリー装置の全体サイズを増加することなく容量および電力発生能を増大させ、軽量かつ薄肉のケースを使用したバッテリー装置を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、リチウムイオン電池を厚さ方向に積層してなるリチウムイオン電池スタックを用いて、ケースの内周縁を最大限に利用するような形状を有するようにすることにより上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】本発明は上記の知見に基づき完成されたものであり、その第1の要旨は、不均一内周縁を有するケースと、当該ケース内に配置されたリチウムイオン電池スタックとから成る立体自由形状バッテリー装置であって、上記リチウムイオン電池スタックは2つ以上のリチウムイオン電池を積重ねて形成され、且つ、ケースの内周縁を最大限に利用するような形状を有し、上記リチウムイオン電池は、電池サイクル及び貯蔵中にケースの偶

発的変形を実質的に防止する手段を有することを特徴とするバッテリー装置に存する。

【0010】本発明の第2の要旨は、前記変形防止手段が、電池サイクル及び貯蔵中に電池内の化学成分の分解によるガス発生を実質的に防止する手段である第1の要旨に記載のバッテリー装置に存する。

【0011】本発明の第3の要旨は、前記最大限に利用するような形状が、ケースの内周縁形状に総体的に一致した形状である第1又は2の要旨に記載のバッテリー装置に存する。

【0012】本発明の第4の要旨は、前記2つ以上のリチウムイオン電池の各々が、ケースの内周縁に追従する自由幾何形状を有する第3の要旨に記載のバッテリー装置に存する。

【0013】本発明の第5の要旨は、前記2つ以上のリチウムイオン電池の少なくとも一方が、他方の電池の形状と異なり、ケースの内周縁に追従する自由幾何形状を有する第3又は4の要旨に記載のバッテリー装置に存する。

【0014】本発明の第6の要旨は、前記リチウムイオン電池スタックが、2つ以上のリチウムイオン電池を積重ねた2つ以上のグループから成り、当該電池が、ケースの内周縁形状に総体的に一致した形状を有する第1～5の何れかの要旨に記載のバッテリー装置に存する。

【0015】本発明の第7の要旨は、前記2つ以上のリチウムイオン電池を積重ねたグループの一方が他方のグループの形状と異なり、ケースの内周縁に追従する自由形状を有する第6の要旨に記載のバッテリー装置に存する。

【0016】本発明の第8の要旨は、平板状のリチウムイオン電池を厚さ方向に2つ以上積層してなるリチウムイオン電池スタックを、ケースに収納してなるバッテリー装置において、前記ケースは不均一内周縁を有し、且つ前記リチウムイオンスタックは、前記ケースの内周面を最大限に利用するような形状を有していることを特徴とするバッテリー装置に存する。

【0017】本発明の第9の要旨は、前記最大限に利用するような形状が、ケースの内周縁に総体的に一致した形状である第8の要旨に記載のバッテリー装置に存する。

【0018】本発明の第10の要旨は、前記リチウムイオン電池の各々が、ケースの内周縁に追従する自由幾何形状を有する第9の要旨に記載のバッテリー装置に存する。

【0019】本発明の第11の要旨は、前記2つ以上のリチウムイオン電池の少なくとも一方が、他方の電池の形状とは異なり、ケースの内周縁に追従する自由幾何形状を有する第8又は9の要旨に記載のバッテリー装置に存する。

【0020】本発明の第12の要旨は、平板状のリチウ

ムイオン電池要素を厚さ方向に積層して成るリチウムイオン電池スタックを、ケースに収納して成るバッテリー装置であって、前記ケースは、厚さ方向の少なくとも1つの断面において、不均一幾何断面形状を有し、且つ前記リチウムイオン電池スタックは、前記断面に追従した不均一断面形状を有するように、前記少なくとも2つのリチウムイオン電池の少なくとも一方が、他方の電池の形状とは異なることを特徴とするバッテリー装置に存する。

【0021】本発明の第18の要旨は、リチウムイオン電池スタックを収容し、不均一内周縁を有するケースを形成する工程と、リチウムイオン電池スタックを製造する工程とから成るバッテリー装置の製造方法であって、上記リチウムイオン電池スタックを製造する工程が、電池サイクル及び貯蔵中に電池に起因するケースの偶発的変形を実質的に防止する機能をリチウムイオン電池に付与する工程と、ケースの内周縁を最大限に利用する形状に上記リチウムイオン電池を付形する工程と、ケース内周縁に密に追従するように上記リチウムイオン電池を2つ以上積重ねて電池スタックを形成する工程と、電池スタックをケース内に配置する工程とから成る、前記バッテリー装置の製造方法に存する。

【0022】本発明の第14の要旨は、前記リチウムイオン電池を付形する工程が、リチウムイオン電池を自由形状に形成する工程を含む第13の要旨に記載のバッテリー装置の製造方法に存する。

【0023】本発明の第15の要旨は、前記リチウムイオン電池が、炭素質表面を有する第1電極と、第2電極と、溶剤を含む電解質とから成り、偶発的変形を実質的に防止する機能をリチウムイオン電池に付与する工程が、第1電極の炭素質表面に添加剤を関連させて電解質の溶剤と炭素質表面との関連を実質的に防止する不働体層を形成する工程と、電池サイクル及び貯蔵中に重大な量のガスの発生なく電解質を分解して不働体層を形成する工程とから成る第13又は14の要旨に記載の方法に存する。

【0024】

【発明の実施の態様】以下本発明を図面を使用して説明する。本発明は様々な実施態様が可能であるため、本発明は以下に図示された実施態様や説明に限定されない。

【0025】図1に本発明に係わるバッテリー装置の斜視図、図2に図1の線2-2におけるバッテリー装置の断面図、図3に図1の線3-3におけるバッテリー装置の厚さ方向の断面図、図4に図3のバッテリーに使用するケースの断面図、図5に本発明に係わるリチウムイオン電池の自由幾何学形状の上面図をそれぞれ示す。

【0026】図1～3及び5に示すバッテリー装置10は、積重ねリチウムイオン電池スタック14及びケース12から成る。リチウムイオン電池スタック14は、電池サイクル及び貯蔵中にリチウムイオン電池の変形を実

質的に防止する手段を有する。図3に示すように、リチウムイオン電池スタック14は積重ね構成を有し、平板状の電池グループ102、104、106及び108から成り、各グループは、外周縁47（図1及び5）及びリード55、56（図1）を備えており、2つ以上のリチウムイオン電池を積重ねた構造になっていてもよい。

【0027】リチウムイオン電池グループ102-108の異なる幾何学形状および異なる形状の外周縁47を、図1、4及び5に例示する。特に、これら電池の形状はいかなる自由幾何学形状であってもよく、従来の均一幾何断面の他、いかなる不均一幾何断面形状でもよい。かかる自由幾何形状の一例は、図1及び5で示され、この場合、いずれの電池も特定の同一幾何形状を有していない。更に、リチウムイオン電池の自由幾何形状は、平坦形状であっても、非平坦形状であってもよい。つまり、上述したように、電池は変形防止手段を有するため、多数の異なる配置、形状および配向のいかなる自由幾何形状を有していてもよい。

【0028】更に、図1に示すように、各電池グループ102-108は、隣接電池グループと異なる外周形状を有していてもよい。このように、電池スタックを組み立てた際、電池スタック全体の外周形状を変化させるだけでなく、各電池グループ102-108の外周形状をそれぞれ変化させて、得られる電池スタックの全体形状を所望の3次元形状とすることができる。各電池の外周形状を変化させるために、ケースの内周縁32を最大限に利用するような形状にする。

【0029】比較のため、図6に従来バッテリーの断面図を示す。図6に示すように従来バッテリー120は電池115及びケース112から成る。図より明らかなように、従来電池は共通の均一幾何形状を有するため、ケース115内に適合するバッテリーサイズはケースの最薄領域130の厚さに制限される。この結果、内部領域125が、領域140において追加の電池を収容して容量を増大するのに十分な寸法を有するにもかかわらず、ケース内部領域125に（未使用空間110等の）無駄空間が生じてしまう。

【0030】図7に別の従来バッテリーの断面図を示す。この従来電池において、バッテリーケース112の内部空間は、より短くかつより厚みのあるバッテリー電池（又は電池群）115により占有されている。この従来電池も、同様に、共通の均一幾何形状を有するため、領域125及び126に示されるような相当量の無駄空間が生じる。この場合も、これら未使用空間は、追加の電池を付設して容量を増加するのに十分なものである。つまり、従来バッテリーはいずれも、本発明の不均一3Dバッテリー配置を適用することができない。

【0031】図3に示す本発明のバッテリー装置は上記の従来バッテリーと相違し、ケース内周縁を最大限に利用しており、スタック内の各電池は所望の外周形状を有

することができ、ケース内周縁32の実質的に全部を電池の領域として占有することができる。この利点は、不均一形状のケースの場合にも得られ、いかなる3次元幾何形状にも適用できる。

【0032】本発明のバッテリー装置においては、種々のリチウムイオン系電池が使用可能であり、種々の電極及び電解質成分を有する充電式及び非充電式電池が使用可能である。例えば、本発明で使用できるバッテリーとしては、特願平10-250874に記載の電池（米国特許出願第08/812,021号に対応）が挙げられ、その開示内容も本願に参照される。

【0033】図1〜3に示すケース12は、外形30及び内周縁32（図2及び3）を有する。内周縁32は、積重ねリチウムイオン電池14を適切に受入れ可能であればいかなる形状であってもよい。このように、ケース内周部は特定形状に限定されず、例えば、リチウムイオン電池の外周／外形に内周縁を密に追従させることにより、ケース内周縁を電池外周縁と適合させてもよい。電池グループ102-108をケース内に配置した際、各電池グループは、異なる外周縁を有し、内部領域のデッドスペース及び／又は未使用スペースを最小限とすることができる。ケースの材料としては、種々の材料を使用することができ、例えば、金属材料、プラスチック材料又は積層金属／プラスチック材料等が挙げられる。ケース厚は、非常に薄くすることができ、通常0.3〜0.4mm、好ましくは0.25〜0.35mmの範囲である。このため、ケースの重量は比較的軽量となる。

【0034】変形防止手段は、電池サイクル及び貯蔵中にガス発生を実質的に防止する手段であり、その一例としては、特願平10-250874（米国特許出願第08/812,021号に対応）に記載の手段が挙げられる。この実質的ガス発生防止手段によって、電池はそれぞれ所望の配置に保持され、通常、外部剛性構造およびスタック電池に対する均一圧の付加を必要とせず、その一体性を保持することができる。このような変形防止手段によって、ワイヤー巻き付け具を備えたケース、強金属ケース及び押圧スプリングを備えたケース等を使用する必要がなく、電池の所望の配置を保持しケースの変形を防止することができる。

【0035】この結果、剛性重量部材の必要なく、軽量かつ比較的薄肉ケースを使用することができる。更に、バッテリー装置の全重量を減少できるだけでなく、従来ワイヤー結合具、金属ケース及び押圧スプリングにより占有されていた空間を、更なるスタックリチウムイオン電池またはより大型の個別電池を収容するために使用することができる。このように、バッテリー装置の全体サイズを増加することなく、容量及び電力発生能を増大することができる。

【0036】更に、電池内に過剰圧が生起しないので、積重ねリチウムイオン電池に対し均一圧を付加する必要

がない。このように、積重ねリチウムイオン電池14の外周形状は、共通の正方形および矩形ボックス形状に限定されず、図1及び5で示した通り、いかなる自由幾何形状に形成することもできる。更に、電池14の各グループ102-108を異なる外周形状に形成することもできる。

【0037】図1〜5に示したバッテリー装置においては、ケースの内周面を最大限に利用するような形状を有するリチウムイオン電池スタックを用いているので、無駄な空間なく電池スタックを収容することができる。即ち、図1及び5から解るように、電池グループ102〜108は、それぞれ、ケース12の内周縁32に追従する自由幾何形状を有している一方で、図3より解るように、相互に他の電池形状と異なるような自由幾何形状を有している（換言すれば、厚さ方向の少なくとも1つの断面において不均一幾何断面形状を有するケースの前記断面に追従した不均一断面形状を有するように、リチウムイオン電池の形状を隣接する電池相互に異ならせる）ので、ケースの内周縁形状に総体的に一致した電池スタック形状となっている。

【0038】しかも、図1〜5のバッテリー装置においては、変形防止手段として、電池サイクル及び貯蔵中に電池内の化学成分の分解によるガス発生を実質的に防止するための不働体層が、電極または電解質に添加された添加剤の作用によって電極表面上に形成されているので、一体性を保持することもできる。

【0039】なお、上記の態様においては、ケースの前記断面に追従した不均一断面形状を有するように、リチウムイオン電池の形状をグループ間相互に全て異ならせているが、電池の断面形状に応じて、少なくとも2つのリチウムイオン電池相互間において形状が異なっていればよい。

【0040】バッテリー装置10の製造に際し、特定用途のためのケース12の所望形状ならびに積重ねリチウムイオン電池14の容量および形状を、先ず、決定する。次いで、内周縁32及び外形30を有するケース12を、積重ねリチウムイオン電池を収容し得るように形成する。ケースの内周縁32を積重ねリチウムイオン電池の外周縁47に追従させる必要はないが、ケースは、積重ねリチウムイオン電池を収容し得るサイズを有する必要がある。

【0041】ケースを形成した後、リチウムイオン電池スタック14を電池グループ102-108から製造する。各電池グループ102-108は、全体としてケースの内周縁の形状に総体的に一致するようにそれぞれ所望の外周形状に形成する。各グループの形成後、電池グループ102-108を積み重ね、リチウムイオン電池スタック14を形成する。それぞれ所望の外周形状を有する任意の数の電池グループ102-108を形成して、積み重ねることができる。更に、各電池グループ1

02-108は、所望の数の電池から成るモノリシック（一体型）構成であってもよい。上述したように、電池グループの各形状は、隣接電池グループの形状と同一である必要はない。

【0042】電池の製造に際し、変形防止手段を付与する。一実施態様として、変形防止手段は各リチウムイオン電池内に包含された添加物であり、かかる添加物の包含によって、電池サイクル及び貯蔵中に関連する電極上で不働体層が形成される際に電解質の分解によるガス発生が防止され、これによって、ケースの偶発的変形を実質的に防止することができる。

【0043】添加物としては、2種の特殊な開環スピロケトン（ring opening spiroketone）から成る化合物として例示されるが、開環スピロ又はシクロ有機化合物を包含する類似の官能基を有する化合物、中でも、1）電解質中の溶媒よりも先に炭素質電極と反応し、2）以下に説明する特定の範囲の相対厚み指数と相対リチウムイオン含有指数を有する不働体層を、炭素質表面上に形成し、3）その結果、電解質中のガス発生能を有する溶媒が炭素質表面と接触するのを実質的に防止し、4）充放電や貯蔵の際の分解による電池10内でのガス発生を実質的に防止する、化合物もまた考えられる。具体的には、特願平10-250874（米国特許出願第08/812,021号に対応）に記載されており、本願にその開示内容も本願に参照される。

【0044】かかるスタッカブルリチウムイオン電池およびその製造法の一例は、特願平10-250874

（米国特許出願第08/812,021号に対応）に記載されている。具体的には、かかる電池は、炭素質表面を有する第1電極と、第2電極と、溶剤を含む電解質とから成る。上記添加物を、第1電極の炭素質表面と関連させる。次いで、電解質中の溶剤と第1電極の炭素質表面との関連を実質的に防止する不働体層を形成する。このように形成された電池では、電池サイクル及び貯蔵中に不働体層が形成される際の電解質分解時にガス発生が実質的に起こらない。それ故、電池の一体性が保持され、バッテリーケースは、ケース内に電池を収容するために、電解質分解時にガス発生を伴う電池において必要であった内部または外部要素を全く必要としない。

【0045】リチウムイオン電池を形成した後、リチウムイオン電池をケース内に配置し、適当なリード55、56を電池に取り付けてバッテリー装置の接点を形成する。上述したように、リチウムイオン電池は変形防止手段を有することにより、ケース及びリチウムイオン電池14の各グループ102-108は、いかなる自由形状にも形成でき、得られた電池スタックは、押圧スプリング、ワイヤーラップ及び重量のある金属ケース等の取り扱い難い保持構造を必要とすることなく、いかなる3次元形状及び配置にも形成することができる。更に、ケー

ス内のデッドスペース及び／又は未使用スペースを、最小限とすることができる。

【0046】以下、リチウムイオン電池の構成について説明する。リチウムイオン電池は、通常、正極及び負極に対応する第1及び第2電極とそれらの間に介装された電解質層とからなる。第1電極及び第2電極は、通常、集電体基板上に活物質を結着させてなる。

【0047】集電体基板：集電体基板の材料としては、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス等各種の金属やこれらの合金を例示することができる。好ましくは、正極の集電体基板としてアルミニウムを使用し、負極の集電体基板として銅を使用する。

【0048】集電体の厚みは適宜選択されるが好ましくは1~30μm、さらに好ましくは1~20μmである。薄すぎると機械的強度が弱くなる傾向にあり、生産上問題になる。厚すぎると電池全体としての容量が低下する。

【0049】これら集電体表面には予め粗面化処理を行うと電極材の接着強度が高くなるので好ましい。表面の粗面化方法としては、機械的研磨法、電解研磨法または化学研磨法が挙げられる。機械的研磨法としては、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤーブラシなどで集電体表面を研磨する方法が挙げられる。また接着強度や導電性を高めるために、集電体表面に中間層を形成してもよい。

【0050】また、集電体の形状は、金属メッシュ以外に、板状であってもよい。

【0051】活物質：第1電極又は第2電極に使用する活物質は、製造する電池の種類や特性に応じて適宜選択すればよい。

【0052】リチウムイオン電池の場合、正極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出可能であれば無機化合物でも有機化合物でも使用できる。無機化合物として、遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物、遷移金属硫化物等のカルコゲン化合物等が挙げられる。ここで遷移金属としてはFe、Co、Ni、Mn等が用いられる。具体的には、MnO、V₂O₅、V₂O₄、TiO₂等の遷移金属酸化物、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウムなどのリチウムと遷移金属との複合酸化物、TiS₂、FeS、MoS₂などの遷移金属硫化物等が挙げられる。これらの化合物はその特性を向上させるために部分的に元素置換したものであってもよい。有機化合物としては、例えばポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ジスルフィド系化合物、ポリスルフィド系化合物等が挙げられる。正極活物質として、これらの無機化合物、有機化合物を混合して用いてもよい。好ましくは、コバルト、ニッケル及びマンガンからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属とリチウムとの複合酸化物である。

【0053】正極活物質の粒径は、それぞれ電池の他の

構成要素とのかねあいで適宜選択すればよいが、通常1~30 μm 、特に1~10 μm とするのが初期効率、サイクル特性等の電池特性が向上するので好ましい。

【0054】負極に用いることができるリチウムイオンの吸蔵放出可能な負極活物質としては、通常、グラファイトやコークス等の炭素質粒子が挙げられる。斯かる炭素質物質は、金属、金属塩、酸化物などとの混合体や被覆体の形態で利用することもできる。また、負極活物質としては、ケイ素、錫、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケル等の酸化物や硫酸塩、金属リチウム、Li-Al、Li-Bi-Cd、Li-Sn-Cd等のリチウム合金、リチウム遷移金属窒化物、シリコン等も使用できる。負極活物質の平均粒径は、初期効率、レート特性、サイクル特性などの電池特性の向上の観点から、通常30 μm 以下、好ましくは20 μm 以下、好ましくは10 μm 以下とする。この粒径が大きすぎると電子伝導性が悪化する傾向にある。また、粒径は通常は0.5 μm 以上、好ましくは7 μm 以上である。

【0055】電極のその他の構成：活物質を集電体上に結着させるため、バインダーを使用することが好ましい。バインダーとしてはシリケート、ガラスのような無機化合物や、主として高分子からなる各種の樹脂が使用できる。

【0056】樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1,1-ジメチルエチレンなどのアルカン系ポリマー；ポリブタジエン、ポリイソブレンなどの不飽和系ポリマー；ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドンなどの環を有するポリマー；ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミドなどのアクリル系ポリマー；ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニドなどのCN基含有ポリマー；ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール系ポリマー；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ポリマー；ポリアニリンなどの導電性ポリマーなどが使用できる。また上記のポリマーなどの混合物、変性体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などであっても使用できる。

【0057】活物質100重量部に対するバインダーの配合量は好ましくは0.1~30重量部、さらに好ましくは1~15重量部である。樹脂の量が少なすぎると電極の強度が低下することがある。樹脂の量が多すぎると容量が低下したり、レート特性が低下したりすることがある。

【0058】電極中には必要に応じて導電材料、補強材

など各種の機能を発現する添加剤、粉体、充填材などを含有していてもよい。導電材料としては、上記活物質に適量混合して導電性を付与できるものであれば特に制限は無いが、通常、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末や、各種の金属のファイバー、箔などが挙げられる。添加剤としてはトリフルオロプロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、1,6-Dioxaspiro[4,4]nonane-2,7-dione、12-クラウン-4-エーテルなどが電池の安定性、寿命を高めるために使用することができる。補強材としては各種の無機、有機の球状、繊維状フィラーなどが使用できる。

【0059】電極を集電体上に形成する手法としては、例えば、粉体状の活物質をバインダーとともに溶剤と混合し、ボールミル、サンドミル、二軸混練機などにより分散塗料化したものを、集電体上に塗布して乾燥する方法が好適に行なわれる。この場合、用いられる溶剤の種類は、電極材に対して不活性であり且つバインダーを溶解しうる限り特に制限されず、例えばN-メチルピロリドン等の一般的に使用される無機、有機溶剤のいずれも使用できる。

【0060】また、活物質をバインダーと混合し加熱することにより軟化させた状態で、集電体上に圧着、あるいは吹き付ける手法によって電極材層を形成することもできる。さらには活物質を単独で集電体上に焼成することによって形成することもできる。

【0061】活物質層の厚さは、通常1 μm 以上であり、好ましくは10 μm 以上である。また、通常200 μm 以下、好ましくは150 μm 以下である。薄すぎると、活物質層の均一性が確保しにくくなり、また容量が低下する傾向にある。また、厚すぎると、レート特性が低下する傾向にある。

【0062】集電基板と活物質層との間にプライマー層を設けることができる。その結果、集電基板と活物質層の接着性をさらに向上させることができる。プライマー層は、導電性材料とバインダーと溶剤とを含む塗料を、集電基板上に塗布後、乾燥することによって形成させることができる。

【0063】プライマー層に使用する導電性材料としては、カーボンブラック、グラファイト等の炭素質粒子や、金属粉体、導電性高分子等各種のものを使用できる。プライマー層に使用するバインダーや溶剤は、活物質層に使用するものと同様のものを使用できる。プライマー層の厚さは、通常0.05 μm 以上、好ましくは0.1 μm 以上であり、また通常20 μm 以下、好ましくは10 μm 以下である。薄すぎると、プライマー層の均一性が確保しにくくなる傾向にある。また、厚すぎると、電池の容量レート特性が低下する傾向にある。

【0064】電解質：電解質は、第1電極及び第2電極と相互に関連して、電極間のイオン移動に関与する。電

10

20

30

40

50

解質は、通常電極相互の間に電解質層として存在すると共に、活物質層内にも存在し、活物質の少なくとも一部の表面と接触する。

【0065】電解質は、通常、流動性を有する電解液や、ゲル状電解質や完全固体型電解質等の非流動性電解質等の各種の電解質を含む。電池の特性上は電解液またはゲル状電解質が好ましく、また、安全上は非流動性電解質が好ましい。特に、非流動性電解質を使用した場合、従来の電解液を使用した電池に対してより有効に液漏れが防止できる。さらに、本発明においては、ケースが不均一内周縁を有するので、電解液の液漏れが起こりやすく、その点、非流動性電解質を使用する効果が大きい。

【0066】電解質として使用される電解液は、通常支持電解質を非水系溶媒に溶解してなる。

【0067】支持電解質としては、電解質として正極および負極に対して安定であり、かつリチウムイオンが正極活物質あるいは負極活物質と電気化学反応をするための移動をおこない得る非水物質であればいずれのものでも使用することができる。具体的には LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiI 、 LiBr 、 LiCl 、 LiAlCl_4 、 LiHF_2 、 LiSCN 、 LiSO_3CF_3 等のリチウム塩が挙げられる。これらのうちでは特に LiPF_6 、 LiClO_4 が好適である。

【0068】これら支持電解質を非水系溶媒に溶解した状態で用いる場合の濃度は、一般的に0.5～2.5 mol/Lである。これら支持電解質を溶解する非水系溶媒は特に限定されないが、比較的高誘電率の溶媒が好適に用いられる。具体的にはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの非環状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のグライム類、γ-ブチロラクトン等のラクトン類、スルフォラン等の硫黄化合物、アセトニトリル等のニトリル類等が挙げられる。またこれらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。

【0069】これらのうちでは、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの非環状カーボネート類から選ばれた1種または2種以上の溶媒が好適である。またこれらの分子中の水素原子の一部をハロゲンなどに置換したものも使用できる。またこれらの溶媒に、添加剤などを加えてもよい。添加剤としては例えば、トリフルオロプロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、1,6-Dioxaspiro[4,4]nonane-2,7-dione、12-クラウン-4-エーテルなどが電池の安定性、性能、寿命を高める目的で使用で

きる。

【0070】電解質として使用できるゲル状電解質は、通常、上記電解液を高分子によって保持してなる。即ち、ゲル状電解質は、通常電解液が高分子のネットワーク中に保持されて全体としての流動性が著しく低下したものである。このようなゲル状電解質は、イオン伝導性などの特性は通常の電解液に近い特性を示すが、流動性、揮発性などは著しく抑制され、安全性が高められている。ゲル状電解質中の高分子の比率は好ましくは1～50重量%である。低すぎると電解液を保持することができなくなり、液漏れが発生することがある。高すぎるとイオン伝導度が低下して電池特性が悪くなる傾向にある。

【0071】ゲル状電解質に使用する高分子としては、電解液と共にゲルを構成しうる高分子であれば特に制限はなく、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミドなどの重縮合によって生成されるもの、ポリウレタン、ポリウレアなどのように重付加によって生成されるもの、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル誘導体系ポリマーやポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデンなどのポリビニル系などの付加重合で生成されるものなどがある。好ましい高分子としては、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンを挙げることができる。ここで、ポリフッ化ビニリデンとは、フッ化ビニリデンの単独重合体のみならず、ヘキサフルオロプロピレン等他のモノマー成分との共重合体をも包含する。また、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、エトキシエチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、エトキシエチルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、アリルアクリレート、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレートなどのモノマーを重合して得られるアクリル誘導体系ポリマーも好ましく用いることができる。

【0072】上記高分子の重量平均分子量は、通常10000～5000000の範囲である。分子量が10000未満ではゲルを形成しにくくなる。分子量が5000000を超えると粘度が高くなりすぎて取り扱いが難しくなる。高分子の電解液に対する濃度は、分子量に応

じて適宜選べばよいが、好ましくは0.1重量%から30重量%である。濃度が低すぎるとゲルを形成しにくくなり、電解液の保持性が低下して流動、液漏れの問題が生じることがある。濃度が高すぎると粘度が高くなりすぎて工程上困難を生じるとともに、電解液の割合が低下してイオン伝導度が低下しレート特性などの電池特性が低下することがある。

【0073】電解質として完全固体状の電解質を用いることもできる。このような固体電解質としては、これまで知られている種々の固体電解質を用いることができる。例えば、上述のゲル状電解質で用いられる高分子と支持電解質塩を適度な比で混合して形成することができる。この場合、伝導度を高めるため、高分子は極性が高いものを使用し、側鎖を多数有するような骨格にすることが好ましい。

【0074】不働体層：本発明においては、変形防止手段として、電極、特に炭素質粒子の表面に不働体層（SEI層）を形成するのが好ましい。不働体層は、活物質粒子表面の少なくとも一部に形成され、電池の特性の向上に寄与する。不働体層は、活物質層の形成前又は後に、活物質表面に適当な添加剤を存在させ、熱処理や初期充電処理等の手段によって形成することができる。この際、添加剤は分解、重合、活物質との反応、電解質成分との反応等によって、不働体層形成に作用する。

【0075】添加剤としては、前述の各種添加剤の外、ビニレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、カテコールカーボネート等のカーボネート類、前記1,6-Dioxaspiro[4,4]nonane-2,7-dione等の環状又は鎖状エステル類、12-クラウン-4-エーテル等の環状エーテル、無水グルタル酸、無水コハク酸等の酸無水物、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の環状ケトン、1,3-プロパンスルホン、1,4-ブタンスルホン等のスルホン類やチオカーボネート類を含む含硫黄化合物、イミド類を含む含窒素化合物を挙げることができる。中でも、酸無水物やエステル類が好ましい。これら添加剤の分子量は、通常1000以下、好ましくは500以下、さらに好ましくは300以下である。分子量が大きすぎると、充放電へ阻害要因の影響が高まり、イオン伝導を阻害し逆効果となることがある。

【0076】本発明の好ましい態様において、リチウムイオン電池は、炭素質表面を有する第1電極と第2電極と溶剤を含む電解質とから構成し、この際、第1電極の炭素質表面に前記添加剤を存在させて、その結果添加剤

及び電解質の作用により不働体層を形成させることによって、ケースの偶発的変形を防止する。

【0077】上記の記載と図面は、単に発明の例示であり、本発明はその要旨を逸脱することなく、種々の修正と変更を行なうことが可能である。

【0078】

【発明の効果】本発明のバッテリー装置は、バッテリー容器の内部空間を最大限に利用されており、バッテリー装置の全体サイズを増加することなく容量および電力発生能を増大させることができ、軽量かつ薄肉のケースを使用することができ、本発明の工業的価値は高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わるバッテリー装置の斜視図

【図2】図1の線2-2におけるバッテリー装置の断面図

【図3】図1の線3-3におけるバッテリー装置の厚さ方向の断面図

【図4】図3のバッテリーに使用するケースの断面図

【図5】本発明に係わるリチウムイオン電池の自由幾何学形状の上面図

【図6】従来バッテリーの断面図

【図7】別の従来バッテリーの断面図

【符号の説明】

10：バッテリー装置

12：ケース

14：積重ねリチウムイオン電池

30：外形

32：内周縁

47：外周縁

55：リード

56：リード

102：電池グループ

104：電池グループ

106：電池グループ

108：電池グループ

110：未使用空間

112：ケース

115：電池

120：従来バッテリー

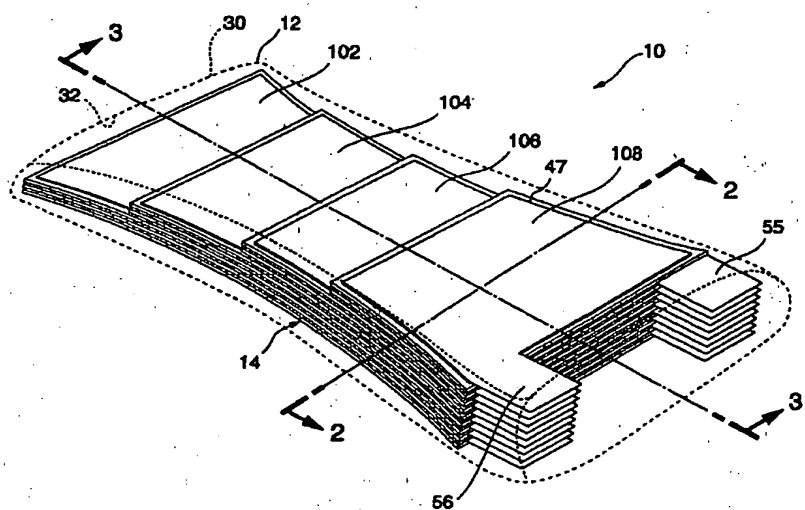
125：ケース内部領域

126：領域

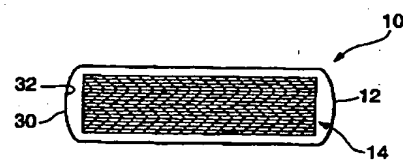
130：ケースの最薄領域

140：領域

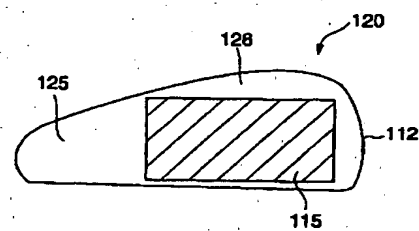
【図1】



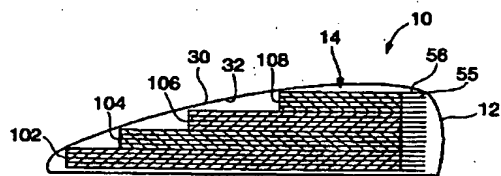
【図2】



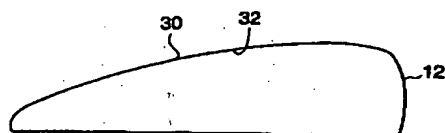
【図7】



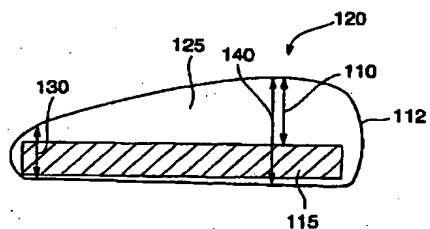
【図3】



【図4】



【図6】



【図5】

